



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0004805
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 01월 24일
Date of Application
JAN 24, 2003

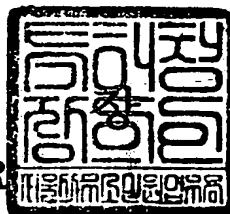
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 07 월 21 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2003.01.24
【발명의 명칭】	하층 레지스트용 조성물
【발명의 영문명칭】	Compositon for a bottom layer resist
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	임창현
【대리인코드】	9-1998-000386-5
【포괄위임등록번호】	1999-007368-2
【대리인】	
【성명】	권혁수
【대리인코드】	9-1999-000370-4
【포괄위임등록번호】	1999-056971-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이성호
【성명의 영문표기】	LEE, SUNG HO
【주민등록번호】	660430-1829611
【우편번호】	445-973
【주소】	경기도 화성군 태안읍 반월리 현대아파트 207동 1004호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	우상균
【성명의 영문표기】	WOO, SANG GYUN
【주민등록번호】	630727-1010213
【우편번호】	449-846
【주소】	경기도 용인시 수지읍 풍덕천리 삼성5차아파트 523동 1704호
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

홍진

【성명의 영문표기】

HONG, JIN

【주민등록번호】

670513-1836014

【우편번호】

445-974

【주소】

경기도 화성군 태안읍 병정리 359 대창 아파트 103동 103호

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

임창현 (인) 대리인

권혁수 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

13 면 29,000 원

【가산출원료】

0 면 0 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

8 항 365,000 원

【합계】

394,000 원

【첨부서류】

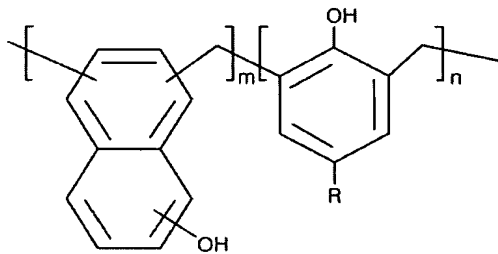
1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

193nm 의 파장을 이용하는 2층 레지스트 공정에서 우수한 반사방지 기능과 건식식각에 대한 내성이 뛰어난 신규한 하층 레지스트용 조성물을 제공한다. 이 하층 레지스트용 조성물은 하기 화학식 1의 고분자를 포함한다.

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, R은 수소(hydrogen) 또는 메틸(methyl)기이고, $m/(m+n) = 0.5 \sim 1.0$ 그리고, $n/(m+n) = 0 \sim 0.5$ 이다.

【대표도】

도 3

【색인어】

2층 레지스트 공정, 193nm, 하층 레지스트용 조성물

【명세서】**【발명의 명칭】**

하층 레지스트용 조성물{Compositon for a bottom layer resist}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 2에서 형성된 상층 포토레지스트 패턴의 단면 사진이다.

도 2는 실시예 2에서 형성된 상층 포토레지스트 패턴을 위에서 본 사진이다.

도 3는 실시예 3의 결과를 나타내는 사진이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <4> 본 발명은 포토리소그래피 공정에서 사용되는 레지스트 조성물에 관련된 것으로 더욱 상세하게는 2층 레지스트 공정에서 사용되는 하층 레지스트용 조성물에 관련된 것이다.
- <5> 반도체 장치의 집적도가 증가함에 따라 포토리소그래피 공정에 있어서 미세한 패턴 형성이 요구된다. 더욱이 1기가(Giga)급 이상의 소자에서는 기존의 DUV($\lambda=248\text{nm}$) 노광 원인 KrF엑시머 레이저보다 단파장인 ArF 엑시머 레이저(excimer laser, $\lambda=193\text{nm}$) 혹은 F2(157nm) 레이저를 이용한 리소그래피 기술들이 등장하게 되고, 이와 더불어 여기에 맞는 새로운 레지스트 조성물들이 필요하게 되었다.
- <6> 그러나, 이러한 차세대 ArF 및 F2 레지스트 재료들은 기존 i-line(365nm) 또는 KrF 레지스트에 비해 재료적 한계로 인해서 실제 반도체 디바이스를 제조하는데 여러가지 문

제점들을 내포하고 있었다. 특히 건식 식각 내성 및 패턴 쓰러짐(pattern collapse) 현상 등의 문제들이 심각하게 대두되면서 새로운 재료 및 공정들을 요구하게 되었다.

<7> 일반적으로, 포토 리소그래피 공정에는 단층 레지스트(Single-layer resist) 공정과 2층 레지스트(bi-layer resist) 공정이 있다. 단층 레지스트 공정에서는 하나의 포토 레지스트를 사진식각공정으로 패터닝하여 포토레지스트 패턴을 형성하고, 이를 이용하여 원하는 막을 직접 패터닝하는 공정을 말한다. 반면에 2층 레지스트 공정에서는 하층 레지스트(bottom-layer resist)와 상층 포토레지스트(top-layer photoresist)를 차례로 적층한 후, 사진식각공정으로 상층 포토레지스트를 패터닝하여 상층 포토레지스트 패턴을 형성하고, 이를 이용하여 하층 레지스트를 패터닝하여 하층 레지스트 패턴을 형성하고, 하층 레지스트 패턴을 이용하여 원하는 막을 패터닝한다. 2층 레지스트 공정에서 상층 포토레지스트는 단층 레지스트 공정의 포토레지스트보다 얇아 패턴 쓰러짐이 없어 미세 패턴 형성에 보다 적합하다. 2층 레지스트 공정에서 하층 레지스트는 상층 포토레지스트에 대한 사진식각공정 동안 반사방지막 역할을 하며 후속의 원하는 막을 패터닝할때 식각 마스크 역할을 한다.

<8> 248nm의 파장을 사용하는 2층 레지스트 공정에서는 하층 레지스트로서 노블락(novolak) 수지를 주로 사용한다. 248nm의 파장에서 상기 노블락 수지는 우수한 반사방지기능을 가지면서 무기막질에 대한 에치내성이 매우 뛰어난 것으로 알려져 있다. 그러나, 193nm의 파장에서 상기 노블락 수지는 10%이상의 높은 반사도를 나타내어 하층 레지스트로서 부적합하다.

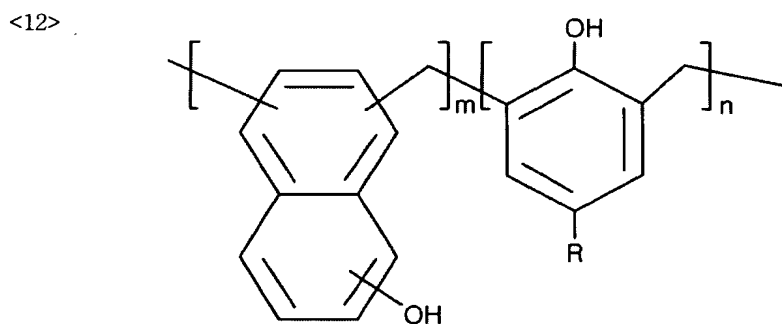
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <9> 상기 문제를 해결하기 위하여, 본 발명의 기술적 과제는 193nm 의 파장을 이용하는 2층 레지스트 공정에서 우수한 반사방지 기능과 건식식각에 대한 내성이 뛰어난 신규한 하층 레지스트용 조성물을 제공하는데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <10> 따라서, 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명에 따른 하층 레지스트용 조성물은 하기 화학식 1의 히드록시나프탈렌(hydroxynaphthalene)과 히드록시벤젠(hydroxybenzene)으로 이루어지는 고분자를 포함한다.

- <11> <화학식 1>

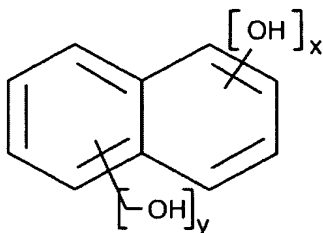


- <13> 상기 화학식 1에서, R은 수소(hydrogen) 또는 메틸(methyl)기이고, $m/(m+n) = 0.5 \sim 1.0$ 그리고, $n/(m+n) = 0 \sim 0.5$ 이다.

- <14> 상기 하층 레지스트용 조성물은 하기 화학식 2의 가교제를 더 포함할 수 있다.

- <15> <화학식 2>

<16>



<17>

상기 화학식 2에서 x 는 1~3의 정수이고 y 는 2~4의 정수이다. 상기 하층 레지스트용 조성물에 있어서, 상기 가교제는 바람직하게는 상기 고분자의 중량에 대하여 약 10 ~ 40 중량%로 포함된다.

<18>

상기 화학식 1에서 상기 히드록시나프탈렌은 히드록시기(OH-)의 위치에 따라 1-히드록시나프탈렌 또는 2-히드록시나프탈렌이다. 상기 히드록시벤젠은 R에 따라 페놀(phenol) 또는 크레졸(cresol)이다. 상기 히드록시나프탈렌과 같은 화합물은 두개의 벤젠고리가 결합된 구조를 갖기에 건식식각에 대한 내성이 페놀 구조를 갖는 종래의 노블락 수지보다 우수하며, 193nm의 파장에서 우수한 반사방지기능을 갖는다. 또한 상기 히드록시나프탈렌과 상기 히드록시벤젠의 중합 비율을 조절하여 반사도를 조절할 수 있으며, 바람직한 반사도를 얻기 위한 중합비율은 상기와 같이 $m/(m+n) = 0.5 \sim 1.0$ 그리고, $n/(m+n) = 0 \sim 0.5$ 이다. 상기 가교제는 상기 고분자를 가교시켜 하층 레지스트와 상층 포토레지스트가 계면에서 혼합되는 것을 방지하는 역할을 한다.

<19>

상기 하층 레지스트용 조성물은 열산발생제(Thermal acid generator, TAG)를 더 포함하되, 이때 상기 열산발생제는 바람직하게는 상기 고분자의 중량에 대하여 1~15 중량%로 포함된다. 상기 열산발생제는 방향족의 황산염(aromatic sulfonic acid salt) 계통의 화합물로 이루어지며, 바람직하게는 암모니움 톨루엔 술포네이트(amoniimu toluene sulfonate)로 이루어진다.

<20> 상기 하층 레지스트용 조성물은 광산발생제(Photoacid generator)를 더 포함하되, 이때 상기 광산발생제는 바람직하게는 상기 고분자의 중량에 대하여 0.1~5 중량%로 포함된다. 상기 광산발생제는 바람직하게는 트리아릴술포니움 염(triarylsulfonium salts), 디아릴이오도늄 염(diaryliodonium salts), 및 술포네이트(sulfonate)로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나의 화합물로 이루어진다.

<21> 본 발명에 관한 보다 상세한 내용은 다음의 구체적인 합성예 및 실시예를 통하여 설명하되, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 설명을 생략한다.

<22> <합성예 1: 화학식 1의 고분자 합성>

<23> 반응용기에 1-히드록시나프탈렌(1-hydroxynaphthalene) 14.4g(0.1mol)과 크레졸(cresol) 10.8g(0.1mol) 및 파라포름알데히드(paraformaldehyde) 6g(0.2mol)을 혼합한 후 질소분위기에서 250℃에서 10시간동안 가열하였다. 반응 후 온도를 상온으로 낮춘 다음, 진공 증류(vacuum distillation) 장치를 설치하고 진공하에서 150℃로 가열하여 미반응된 단량체(monomer)들을 반응용기로부터 제거하였다. 반응용기에 남은 반응물은 메탄올 용액에 녹인 다음, 물:메탄올=8:2인 과량의 용액에 적하하여 침전시켰다. 침전물을 필터로 거른 후 다시 메탄올 용액에 녹인 다음, 다시 물:메탄올=8:2인 용액에 재침전시켜 정제한후, 40℃ 진공 오븐에서 48시간 동안 건조시켰다. 이때 합성된 고분자의 수율은 53%이었다.

<24> <합성예 2: 화학식 2의 가교제 합성>

<25> 반응용기에 2,4-디히드록시나프탈렌(2,4-dihydroxynaphthalene) 14.4g(0.1mol)과 파라포름알데히드 18g(0.6mol)을 톨루엔 50ml에 혼합한 후, 질소분위기에서 250℃에서 20시간동안 가열하였다. 반응 후 온도를 상온으로 낮춘 다음, 진공증류 장치를 설치하고 진공하에서 150℃로 가열하여 미반응된 단량체를 반응용기로부터 제거하였다. 용기에 남은 반응물은 시클로헥산(cyclohexane) 용액으로 재결정하여 정제하였다. 이때 합성된 가교제의 수율은 35%이었다.

<26> <실시에 1: 하층 레지스트용 조성물 제조>

<27> 합성예 1의 고분자 5.0g에 합성예 2의 가교제 0.15g을 혼합한 후 열산발생제 (Thermal acid generator, TAG)인 암모니움 톨루엔 술포네이트(amonium toluene sulfonate) 0.1g과 함께 용매인 에틸 락테이트(ethyl lactate) 30.0g에 완전히 녹인다음, 0.2 μ m 막 필터(membrane filter)를 이용해 혼합용액을 정제하였다.

<28> <실시에 2: 상층 포토레지스트 패턴 형성>

<29> 실시예 1에서 제조된 하층 레지스트용 조성물을 4000Å의 두께로 반도체 기판 위에 코팅한 다음, 270℃에서 90초 동안 베이킹(bake)를 실시하여 하층 레지스트를 형성하였다. 상기 하층 레지스트가 형성된 반도체 기판 상에 실리콘이 함유된 상층 포토레지스트를 1500Å 두께로 코팅한다. 그리고, 120℃에서 90초동안 프리베이킹(pre-bake)를 실시한 후, ArF 엑시머 레이저(NA 0.75)를 사용하여 노광하였다. 그리고 120℃에서 90초동안 PEB(Post-exposure bake) 공정을 실시한 다음, 2.38 중량%의 테트라메틸암모니움 히드록사이드(tetramethylammonium hydroxide, TMAH) 용액으로 약 60초동안 현상한 결과 15mJ/cm²도즈에서 1200Å 두께의 0.10 ~ 0.30 μ m L/S의 상층 포토레지스트 패턴을 확인할

수 있었다. 도 1은 본 실시예에서 형성된 상층 포토레지스트 패턴의 단면 사진이고, 도 2는 본 실시예에서 형성된 상층 포토레지스트 패턴을 위에서 본 사진이다. 도 1 및 도 2에서 알 수 있듯이, 상층 포토레지스트 패턴이 깨끗하게 형성됨을 알 수 있다.

<30> <실시예 3: 하층 레지스트 패턴 형성>

<31> 폴리실리콘 건식 식각 설비에서, 실시예 2와 동일하게 하층 레지스트 상에 상층 포토레지스트 패턴이 형성된 웨이퍼에 대해 산소 및 이산화황 가스를 공급하며 90초 동안 건식 식각을 실시하여 하층 레지스트 패턴을 형성하였다. 이때, 형성된 패턴 사이즈는 상기 상층 포토레지스트 패턴과 동일하게 $0.10 \sim 0.30 \mu\text{m}$ L/S이었다. 하층 레지스트의 두께는 실시예 2의 4000 \AA 으로 동일하였으며 그 위에 상층 포토레지스트 패턴이 약 $500 \sim 700 \text{ \AA}$ 의 두께로 남아 있었다. 도 3은 본 실시예에서 형성된 하층 레지스트 패턴 상에 잔여 상층 포토레지스트 패턴이 있는 사진이다. 도 3에서 알 수 있듯이 하층 레지스트 패턴이 쓰러짐없이 깨끗하게 형성되어있음을 알 수 있다.

<32> <실시예 4: 하층 레지스트 패턴 형성>

<33> 산화막 건식 식각 설비에서, 실시예 2와 동일하게 하층 레지스트 상에 상층 포토레지스트 패턴이 형성된 웨이퍼에 대해 산소 및 질소 가스를 공급하며 90초 동안 건식 식각을 실시하여 하층 레지스트 패턴을 형성하였다. 이때, 형성된 하층 레지스트 패턴 사이즈는 상기 상층 포토레지스트 패턴보다 10nm 정도 컸다. 하층 레지스트의 두께는 실시예 2의 4000 \AA 으로 동일하였으며 그 위에 상층 포토레지스트 패턴이 약 $200 \sim 500 \text{ \AA}$ 의 두께로 남아 있었다.

【발명의 효과】

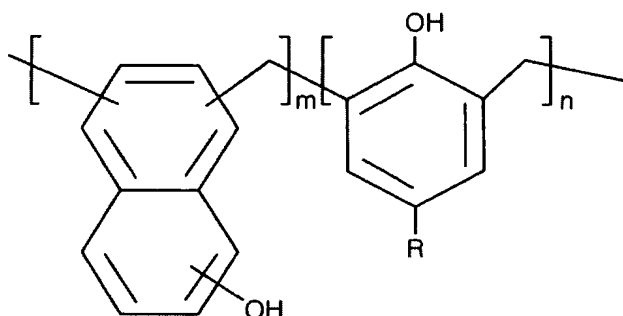
<34> 본 발명에 따른 하층 레지스트용 조성물에 포함된 고분자는, 히드록시나프탈렌과 히드록시벤젠 화합물을 포함하여 193nm의 파장에서 우수한 반사방지 기능과 우수한 내에칭성을 갖는다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1의 고분자를 포함하되,

<화학식 1>



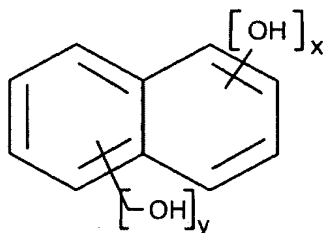
상기 화학식 1에서, R은 수소(hydrogen) 또는 메틸(methyl)기이고, $m/(m+n) = 0.5 \sim 1.0$ 그리고, $n/(m+n) = 0 \sim 0.5$ 인 것을 특징으로 하는 하층 레지스트용 조성물.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 2의 가교제를 더 포함하되,

<화학식 2>



상기 화학식 2에서 x는 1~3의 정수이고, y는 2~4의 정수인 것을 특징으로 하는 하층 레지스트용 조성물.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서,

상기 가교제는 상기 고분자의 중량에 대하여 10 ~ 40 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 하층 레지스트용 조성물.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

열산발생제 (Thermal acid generator, TAG)를 더 포함하되,

상기 열산발생제는 상기 고분자의 중량에 대하여 1~15 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 하층 레지스트용 조성물.

【청구항 5】

제 4 항에 있어서,

상기 열산발생제는 방향족의 황산염(aromatic sulfonic acid salt) 계통의 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 하층 레지스트용 조성물.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서,

상기 방향족의 황산염 계통의 화합물은 암모니움 톨루엔 술포네이트(amoniutoluene sulfonate)인 것을 특징으로 하는 하층 레지스트용 조성물.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

광산발생제(Photoacid generator)를 더 포함하되,



상기 광산발생제는 상기 고분자의 중량에 대하여 0.1~5 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 하층 레지스트용 조성물.

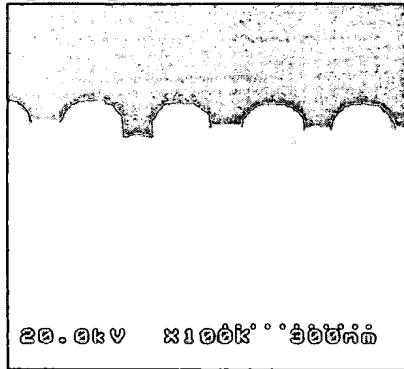
【청구항 8】

제 7 항에 있어서,

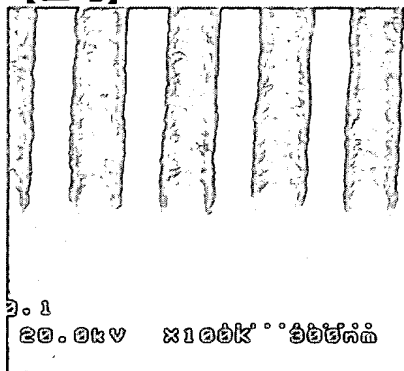
상기 광산발생제는 트리아릴술포늄 염(triarylsulfonium salts), 디아릴이오도늄 염(diaryliodonium salts), 및 술포네이트(sulfonate)로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나의 화합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 하층 레지스트용 조성물.

【도면】

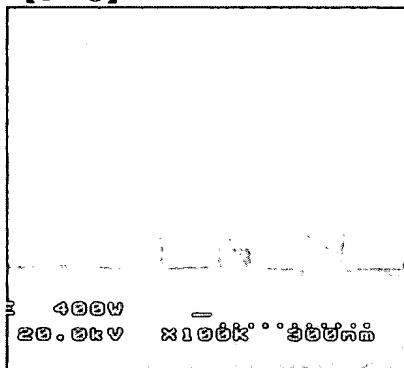
【도 1】



【도 2】



【도 3】



LESS AVAILABLE COPY